



PATENT  
2342-0131P 6-27-02

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: KURATA, Hiroyuki et al. Conf.: 1377  
Appl. No.: 10/026,805 Group: ~~Unassigned~~ 1711  
Filed: December 27, 2001 Examiner: ~~Unassigned~~  
For: PELLICLE, PRODUCING METHOD THEREOF AND ADHESIVE Mckendon

LETTER

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

January 17, 2002

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicants hereby claim the right of priority based on the following application:

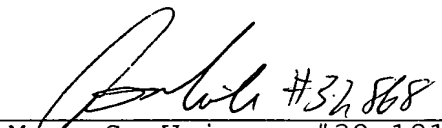
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-399185	December 27, 2000

A certified copy of the above-noted application is attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By  #32,868  
for Marc S. Weiner, #32,181

MSW:bmp  
2342-0131P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Birds Stewart, Kolash, Birds, LLP  
703/ - 8000  
SN: 10/026,805  
Filed: December 27, 2001  
Docket No.: 2342-0131 P.  
Inventors: Kunata et al.

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年12月27日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-399185

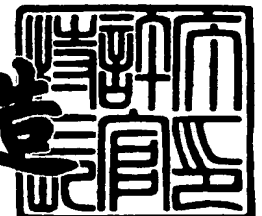
出 願 人  
Applicant(s):

三井化学株式会社

2001年12月14日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3109172

【書類名】 特許願

【整理番号】 S02102MC

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 1/14

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

    【氏名】 倉田 洋行

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

    【氏名】 松岡 英登

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100098534

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 宮本 治彦

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 063485

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9505412

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ペリクル、ペリクルの製造方法およびペリクル用接着剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ペリクル膜と前記ペリクル膜を支持するペリクル枠とを備えるペリクルであって、前記ペリクル膜が、フッ素系ポリマーと紫外線硬化型フッ素系モノマーを硬化させたものを含む接着層を介して前記ペリクル枠に接着されていることを特徴とするペリクル。

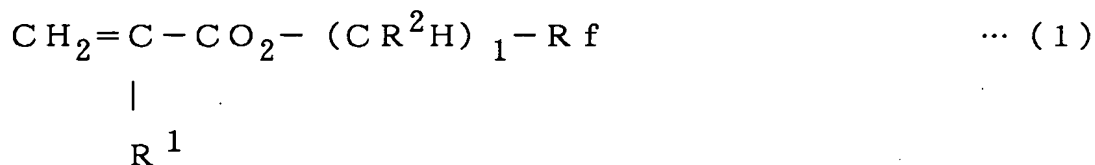
【請求項 2】

前記ペリクル膜がフッ素系ポリマーを有することを特徴とする請求項 1 記載のペリクル。

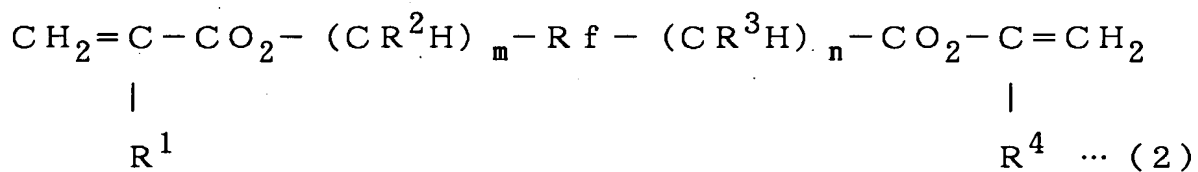
【請求項 3】

前記紫外線硬化型フッ素系モノマーが、下記一般式 (1)、(2) および (3)

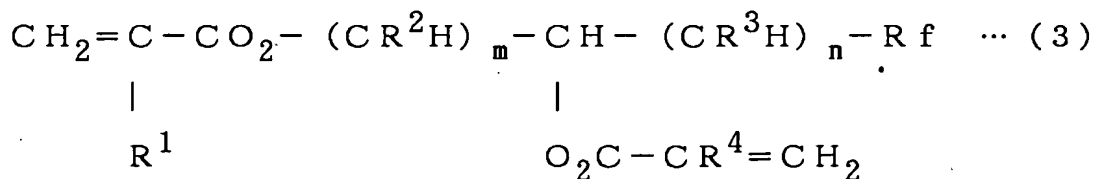
【化 1】



【化 2】



【化 3】



(但し、式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$  はそれぞれ独立に水素またはメチル基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ独立に水素または水酸基、 $\text{Rf}$  はフッ素含有基であり、 $1$ 、 $m$ 、 $n$  は整数である。)

からなる群より選ばれる1種以上のモノマーであることを特徴とする請求項1または2記載のペリクル。

【請求項4】

前記フッ素系ポリマーが、下記式(4)、(5)および(6)

【化4】



【化5】



【化6】



で表される構造単位からなる共重合体であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のペリクル。

【請求項5】

ペリクル膜と前記ペリクル膜を支持するペリクル枠とを備えるペリクルの製造方法であって、

前記ペリクル膜を、フッ素系ポリマーと紫外線硬化型フッ素系モノマーとを含む接着剤によって前記ペリクル枠に接着する工程を備えることを特徴とするペリクルの製造方法。

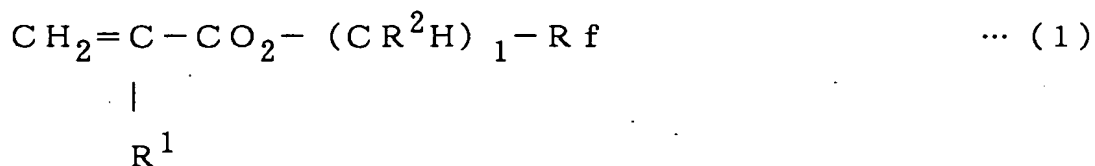
【請求項6】

前記ペリクル膜がフッ素系ポリマーを有することを特徴とする請求項5記載のペリクルの製造方法。

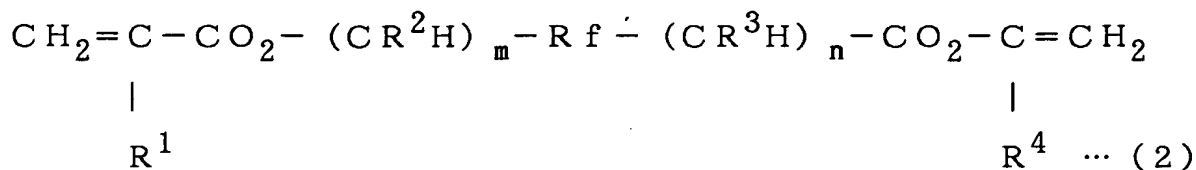
【請求項7】

前記紫外線硬化型フッ素系モノマーが、下記一般式(1)、(2)および(3)

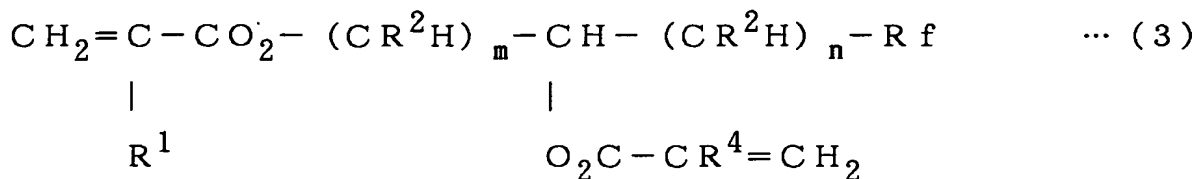
【化7】



【化8】



【化9】



(但し、式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$  はそれぞれ独立に水素またはメチル基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ独立に水素または水酸基、 $\text{Rf}$  はフッ素含有基であり、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  は整数である。)

からなる群より選ばれる1種以上のモノマーであることを特徴とする請求項5または6記載のペリクルの製造方法。

【請求項8】

前記フッ素系ポリマーが、下記式(4)、(5)および(6)

【化10】



【化11】



【化12】



で表される構造単位からなる共重合体であることを特徴とする請求項5乃至7のいずれかに記載のペリクルの製造方法。

【請求項9】

ペリクル膜と前記ペリクル膜を支持するペリクル枠とを接着するペリクル用接着剤であって、フッ素系ポリマーと紫外線硬化型フッ素系モノマーとを含むことを特徴とするペリクル用接着剤。

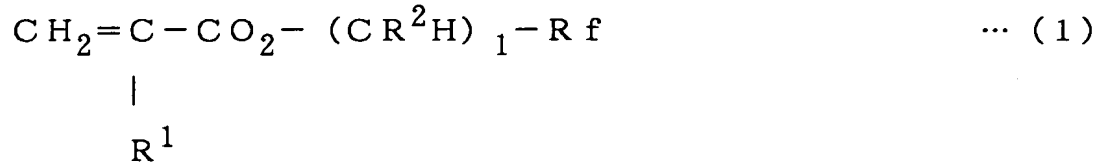
【請求項10】

前記ペリクル膜がフッ素系ポリマーを有することを特徴とする請求項9記載のペリクル用接着剤。

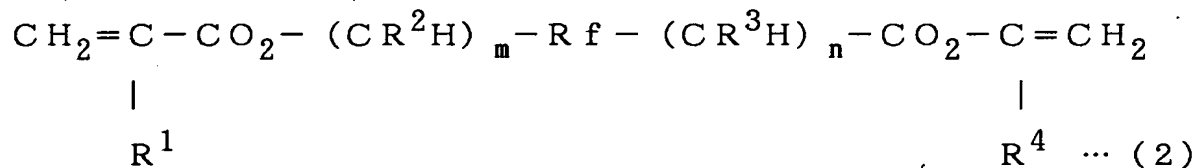
【請求項 11】

前記紫外線硬化型フッ素系モノマーが、下記一般式 (1)、(2) および (3)

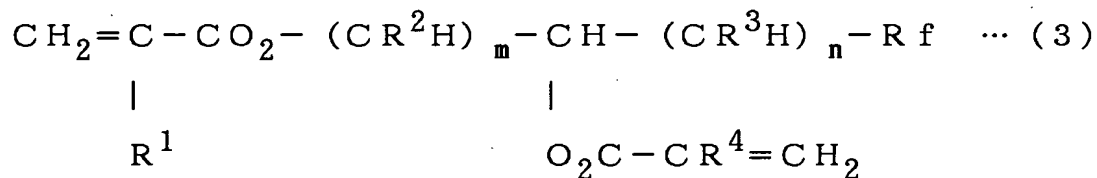
【化 13】



【化 14】



【化 15】



(但し、式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$  はそれぞれ独立に水素またはメチル基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ独立に水素または水酸基、 $\text{Rf}$  はフッ素含有基であり、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  は整数である。)

からなる群より選ばれる 1 種以上のモノマーであることを特徴とする請求項 9 または 10 記載のペリクル用接着剤。

【請求項 12】

前記フッ素系ポリマーが、下記式 (4)、(5) および (6)

【化 16】



【化 17】



【化 18】



で表される構造単位からなる共重合体であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の

いずれかに記載のペリクル用接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ペリクル、ペリクルの製造方法およびペリクル用接着剤に関し、特に、集積回路の製造工程におけるフォトリソグラフィ工程で使用されるマスク或いはレチクル（以下、単にマスク等という）に塵埃等が付着するのを防止する目的で用いられるペリクル、ペリクルの製造方法およびペリクル用接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路の線幅の微細化等が求められていることから、極めて短波長の露光光源を用いることが望まれており、このような短波長の紫外線を用いた場合には、セルロース等の従来のペリクル膜では劣化が激しく、十分な耐久性を得ることができなかった。そのため近年、フッ素系材料からなるペリクル膜が使用されているが、フッ素系ポリマーは剥離性に優れているため従来ペリクル膜をペリクル枠に接着するのに用いられていたエポキシ系接着剤では、実用的な接着力を得ることができなかった。また、エポキシ系接着剤では、短波長の紫外線に対して十分な耐光性を有していなかった。

【0003】

このようなフッ素系材料からなるペリクル膜の接着剤についての問題を解決するために、フッ素系有機物からなるペリクル膜をフッ素系有機物からなる接着剤でペリクル膜に接着してなるペリクルも提案されている。しかしながら、この従来の接着剤では、フッ素系重合体を溶剤に溶解した物を枠上に塗布した後、3時間風乾が必要であり、更に、膜と接着剤を接着させる際には100℃以上に加熱する必要がある。このため、接着工程に手間がかかり、更に、熱をかけるため枠等の部材に歪みを生じさせる問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の主な目的は、短波長の紫外線に対して十分な耐光性を備え、且つ接着時に加熱の必要のない接着層を備えるペリクル、ペリクルの製造方法およびペリクル用接着剤を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、

ペリクル膜と前記ペリクル膜を支持するペリクル枠とを備えるペリクルであって、前記ペリクル膜が、フッ素系ポリマーと紫外線硬化型フッ素系モノマーを硬化させたものを含む接着層を介して前記ペリクル枠に接着されていることを特徴とするペリクルが提供される。

【 0 0 0 6 】

また、本発明によれば、

ペリクル膜と前記ペリクル膜を支持するペリクル枠とを備えるペリクルの製造方法であって、

前記ペリクル膜を、フッ素系ポリマーと紫外線硬化型フッ素系モノマーとを含む接着剤によって前記ペリクル枠に接着する工程を備えることを特徴とするペリクルの製造方法が提供される。

【 0 0 0 7 】

また、本発明によれば、

ペリクル膜と前記ペリクル膜を支持するペリクル枠とを接着するペリクル用接着剤であって、フッ素系ポリマーと紫外線硬化型フッ素系モノマーとを含むことを特徴とするペリクル用接着剤が提供される。

【 0 0 0 8 】

ペリクル膜をペリクル枠に接着する接着剤として紫外線硬化型フッ素系モノマーを含むものを用いることにより、紫外線を照射してフッ素系接着剤を重合硬化させて、ペリクル膜をペリクル枠に接着することが可能となるため、工程を簡略化でき、接着時の加熱の必要もなくなり、ペリクル膜にダメージを与えることも有効に防止できるようになる。また、接着剤中には、紫外線硬化型フッ素系モノマーのみならず、フッ素系ポリマーも含まれているので、接着剤の接着強度をさ

らに向上させることができる。また、ペリクル膜をペリクル枠に接着する接着層として、フッ素系ポリマーと紫外線硬化型フッ素系モノマーを硬化させたものを含んでおり、短波長の紫外線に対して耐光性を備えている。

【0009】

好ましくは、上記接着剤で接着されるペリクル膜がフッ素系ポリマーを有している。フッ素系ポリマーを備えるペリクル膜を接着するのに、フッ素系ポリマーと紫外線硬化型フッ素系モノマーとを含む上記接着剤を使用すれば、フッ素系ポリマーを備えるペリクル膜の接着性を向上させることが可能となる。

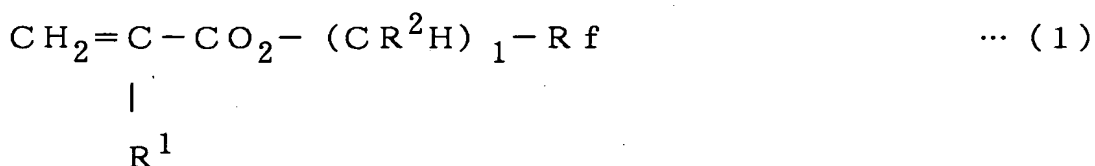
【0010】

フッ素系ポリマーの好ましい分子量は、極限粘度  $[\eta] = 0.20 \sim 0.80$  (dl/g) となる分子量である。なお、 $[\eta]$  の測定条件は、溶媒が THF、温度は 30℃ である。極限粘度  $[\eta]$  が高すぎる(分子量が高い)場合、膜を張り付けたとき接着剤の枠上での拡がりが悪くなり、外観が良く接着することが困難になる。逆に、極限粘度  $[\eta]$  が低すぎる(分子量が低い)場合、硬化したあとの接着剤の強度が低くなり、膜の張力により接着剤層が変形する。

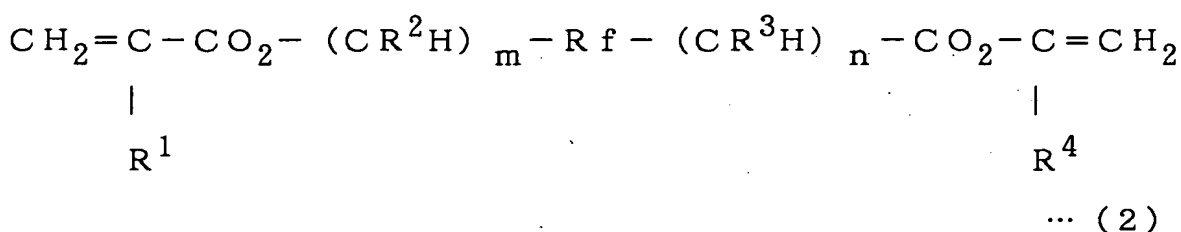
【0011】

ペリクル膜をペリクル枠に接着するのに用いる接着剤に好ましく含まれる紫外線硬化型フッ素系モノマーとしては、フッ素系モノマーの(メタ)アクリル酸エステルや水酸基を含有するフッ素系モノマーであることが望ましく、下記一般式(1)、(2)および(3)

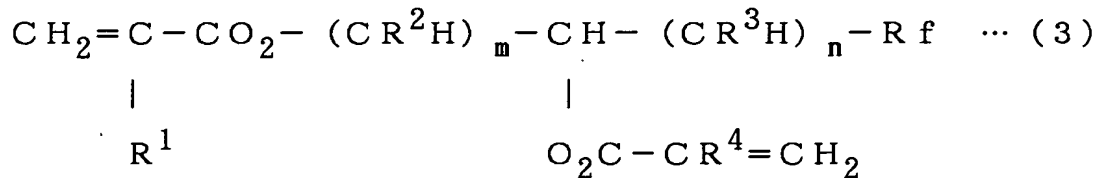
【化19】



【化20】



## 【化 2 1】



(但し、式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$  はそれぞれ独立に水素またはメチル基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ独立に水素または水酸基、 $\text{Rf}$  はフッ素含有基であり、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  は整数である。) からなる群より選ばれる 1 種以上のモノマーを好適に使用することができる。

## 【0012】

接着剤に好ましく含まれるフッ素系ポリマーと紫外線硬化型フッ素系モノマーとの好ましい割合は、

上記一般式 (2) で表される、モノアクリレートフッ素系モノマーの場合は、フッ素系ポリマー：紫外線硬化型フッ素系モノマー = 1 : 0.25 ~ 0.5 (重量比) であり、

上記一般式 (3)、(4) で表される、ジアクリレートフッ素系モノマーの場合は、フッ素系ポリマー：紫外線硬化型フッ素系モノマー = 1 : 0.25 ~ 3 (重量比) である。フッ素系モノマーが多すぎると、接着強度が低くなり、逆に少なすぎると、膜を張り付けたとき接着剤の枠上での拡がりが悪くなり、外観が良く接着することが困難になる。

## 【0013】

また、接着剤に好ましく含まれるフッ素系ポリマーが、下記式 (4)、(5) および (6)

## 【化 2 2】



## 【化 2 3】



## 【化 2 4】



で表される構造単位からなる共重合体であることが好ましい。

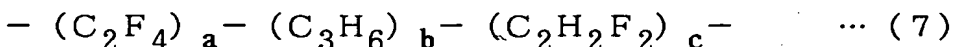
## 【0014】

好ましくは、このフッ素系ポリマーの極限年度 $[\eta]$ は、 $[\eta] = 0.2 \sim 0.8$  (dl/g)である。 $[\eta]$ が高すぎると、膜を張り付けたとき接着剤の枠上での拡がりが悪くなり、外観がよく接着することが困難になる。逆に $[\eta]$ が低すぎると、硬化した後の接着剤の強度が低くなり、膜の張力により接着剤が変形する。

## 【0015】

さらに好ましくは、この共重合体が、下記式(7)

## 【化25】



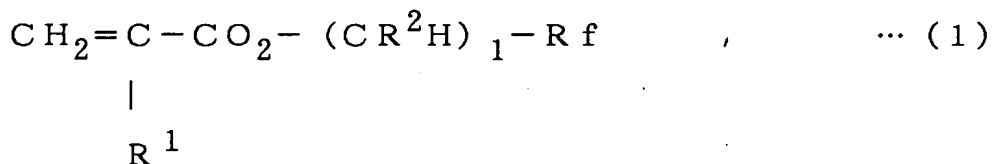
(ただし、a、b、cは、それぞれ正の整数である)

で表される含フッ素樹脂であり、さらにより好ましくは、1,1-ジフルオロエチレン・テトラフルオロエチレン・プロピレン共重合体であり、 $[\eta] = 0.30 \sim 0.45$  (dl/g)である。

## 【0016】

ペリクル膜をペリクル枠に接着するのに用いる接着剤に好ましく含まれる紫外線硬化型フッ素系モノマーのうち、下記一般式(1)

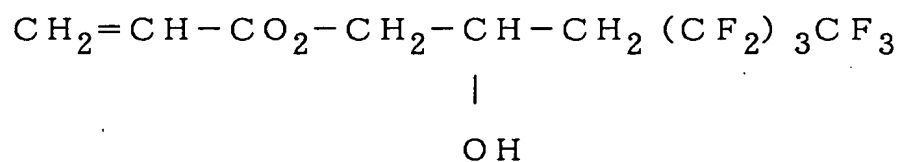
## 【化26】



(但し、式中、 $R^1$ は水素またはメチル基、 $R^2$ は水素または水酸基、 $R^f$ はフッ素含有基であり、1は整数である。)で表される紫外線硬化型フッ素系モノマーにおいては、好ましくは、1は1～8の整数である。また、フッ素含有基 $R^f$ としては、好ましくは、 $-(CF_2)CF_3$ 、 $-(CF_2)_7CF_3$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 、 $-(CF_2)_2CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_2H$ 、 $-(CF_2)_9CF_3$ 、 $-(CF_2)_8CF(CF_3)_2$ 等を挙げることができ、具体的には、下記のフッ素系モノマーを例示できる。

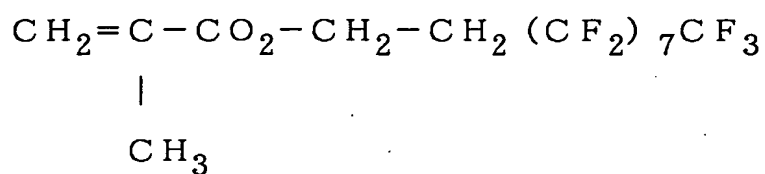
## 【0017】

【化 27】



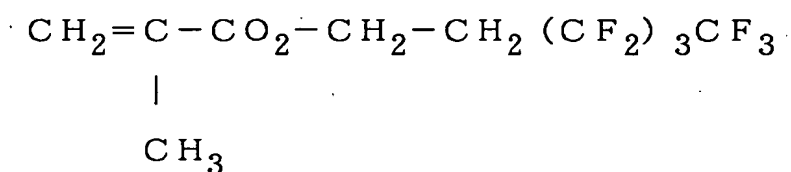
【0018】

【化 28】



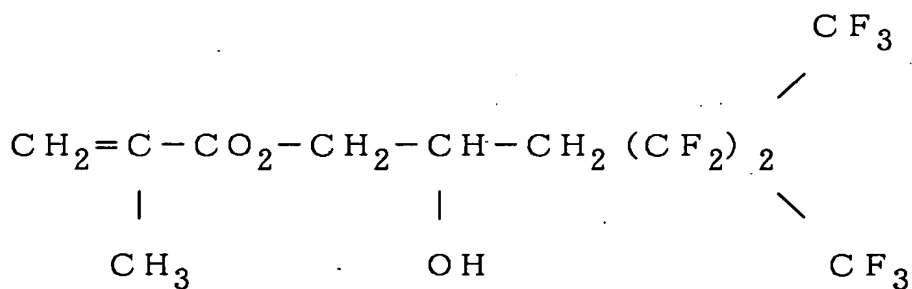
【0019】

【化 29】



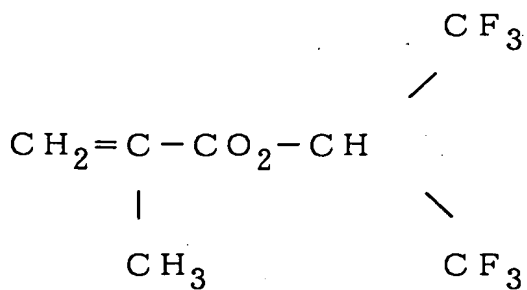
【0020】

【化 30】



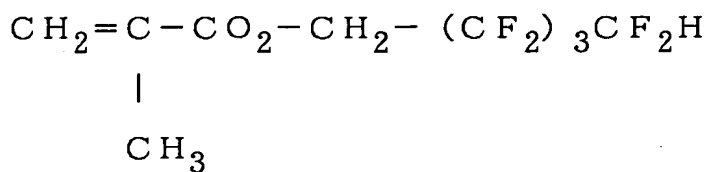
【0021】

【化 31】



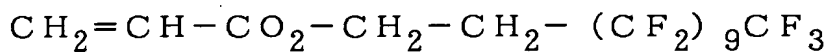
【0022】

【化32】



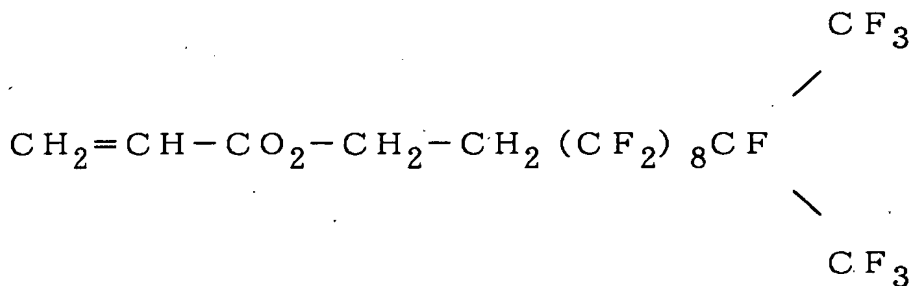
【0023】

【化33】



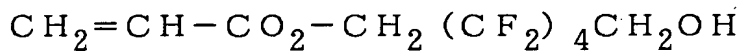
【0024】

【化34】



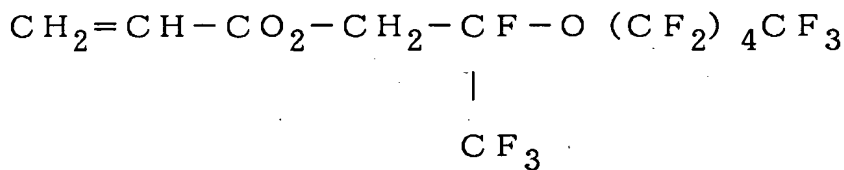
【0025】

【化35】



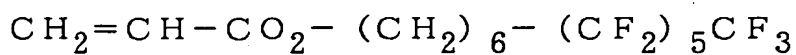
【0026】

【化36】



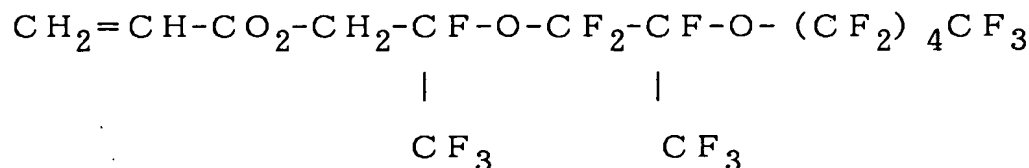
【0027】

【化37】



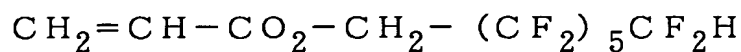
【0028】

【化38】



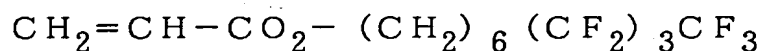
【0029】

【化39】



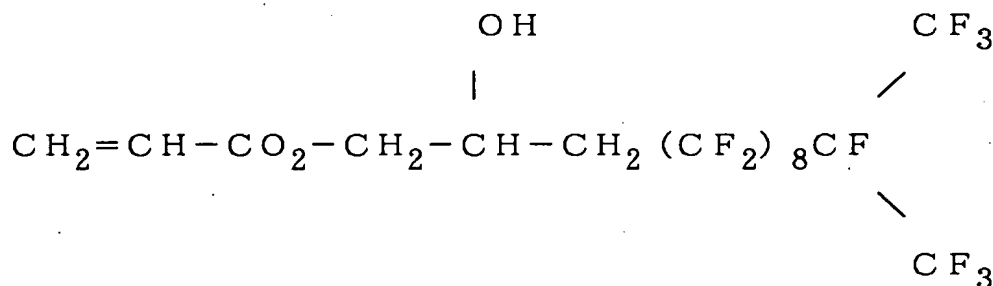
【0030】

【化40】



【0031】

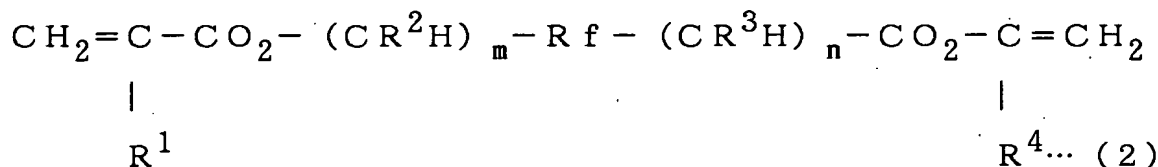
【化41】



【0032】

ペリクル膜をペリクル枠に接着するのに用いる接着剤に好ましく含まれる紫外線硬化型フッ素系モノマーのうち、下記一般式(2)

【化42】

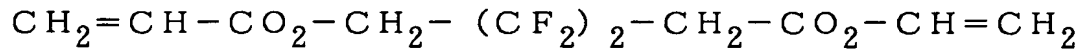


(但し、式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に水素またはメチル基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素または水酸基、 $\text{Rf}$ はフッ素含有基であり、 $m$ 、 $n$ は整数である。)で表される紫外線硬化型フッ素系モノマーにおいては、好ましくは、 $m$ は1~8の整数であり、 $n$ は1~8の整数である。また、フッ素含有基 $\text{Rf}$ としては、好ましくは、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-(\text{CF}_2)_2-$ 、 $-(\text{CF}_2)_4-$ 、 $-(\text{C}$

$\text{F}_2)_6-$ ,  $-(\text{CF}_2)_8-$ ,  $-\text{CFCF}_3-$ ,  $-(\text{CF}_2)_2\text{CFCF}_3-$ ,  $-(\text{CF}_2)_4\text{CFCF}_3-$ ,  $-(\text{CF}_2)_6\text{CFCF}_3-$ 等を挙げる事ができ、具体的には、下記のフッ素系モノマーを例示できる。

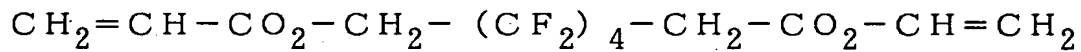
【0033】

【化43】



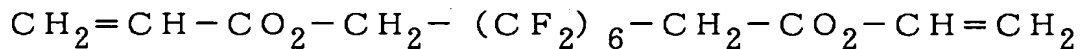
【0034】

【化44】



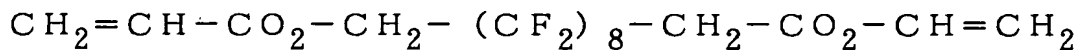
【0035】

【化45】



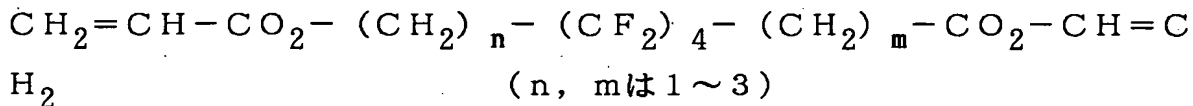
【0036】

【化46】



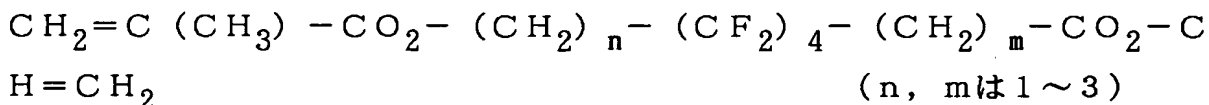
【0037】

【化47】



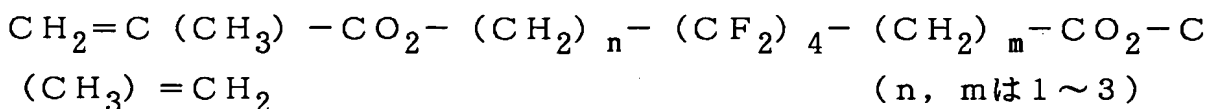
【0038】

【化48】



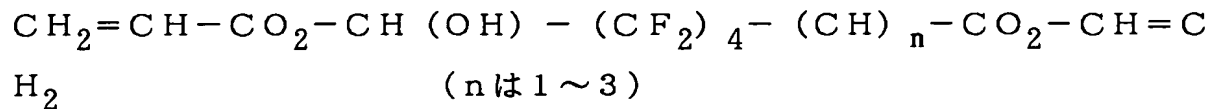
【0039】

【化49】



【0040】

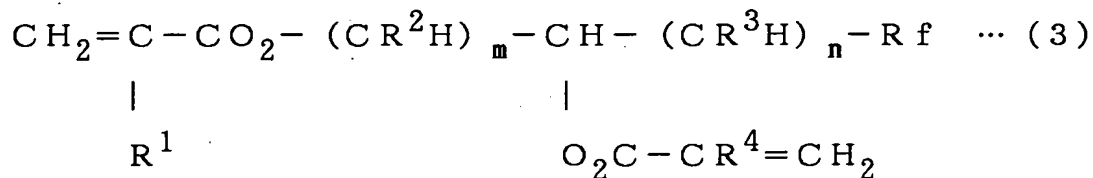
【化50】



【0041】

ペリクル膜をペリクル枠に接着するのに用いる接着剤に好ましく含まれる紫外線硬化型フッ素系モノマーのうち、下記一般式(3)

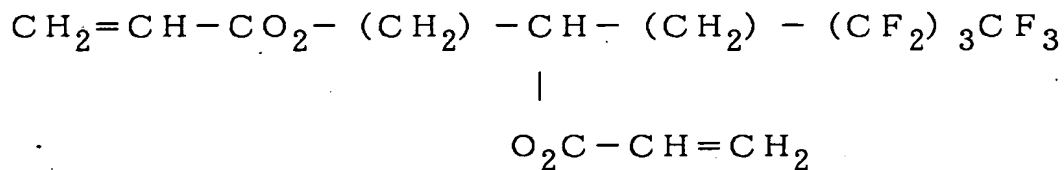
【化51】



(但し、式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に水素またはメチル基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素または水酸基、 $\text{Rf}$ はフッ素含有基であり、 $m$ 、 $n$ は整数である。)で表される紫外線硬化型フッ素系モノマーにおいては、好ましくは、 $m$ は1~8の整数であり、 $n$ は1~8の整数である。また、フッ素含有基 $\text{Rf}$ としては、好ましくは、 $-(\text{CF}_2)\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_8\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 等を挙げることができ、具体的には、下記のフッ素系モノマーを例示できる。

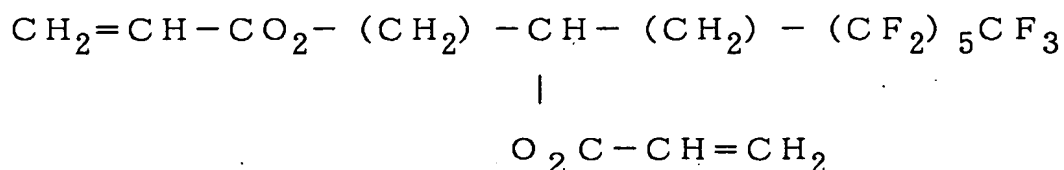
【0042】

【化52】



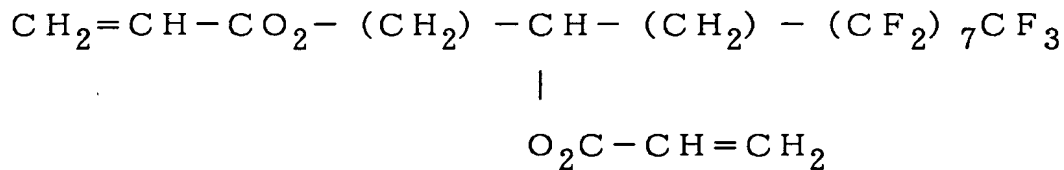
【0043】

【化53】



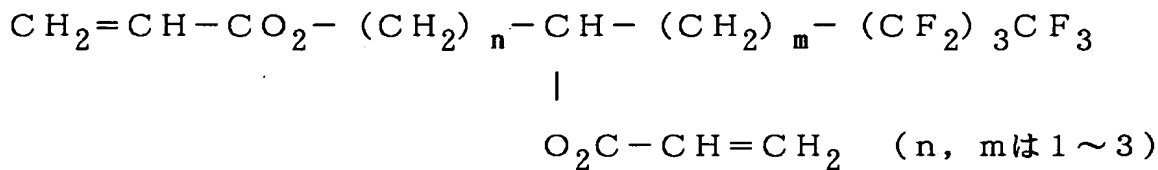
【0044】

【化 54】



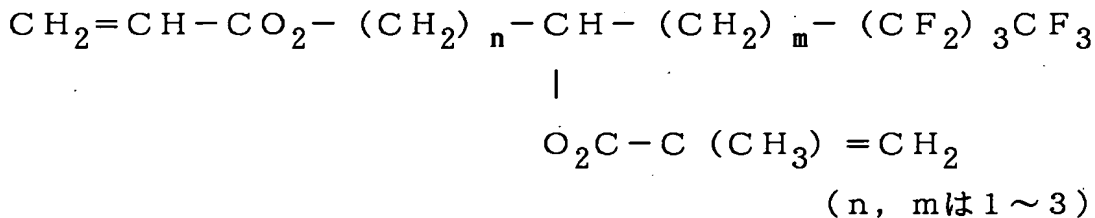
【0045】

【化 55】



【0046】

【化 56】



【0047】

ペリクル膜をペリクル枠に接着するのに用いる接着剤には、前述したフッ素系ポリマーと紫外線硬化型フッ素系モノマーに加えて、光開始剤や増感剤を併用することもでき、これにより紫外線による重合硬化を迅速に行うことができると共に、重合度を高めることによって接着強度を向上させることも可能となる。

【0048】

光開始剤としては、好ましくは、2,2ジエトキシアセトフェノン、ダロキュア1173 (Ciba Specialty Chemicals K.K 製)、イルガキュア369 (Ciba Specialty Chemicals K.K 製)、イルガキュア819 (Ciba Specialty Chemicals K.K 製)、イルガキュア1700 (Ciba Specialty Chemicals K.K 製)、イルガキュア1850 (Ciba Specialty Chemicals K.K 製)、イルガキュア184 (Ciba Specialty Chemicals K.K 製) が用いられる。

【0049】

増感剤としては、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルを好適に使用することができる。

## 【0050】

(ペリクル膜)

ペリクルに用いるペリクル膜は、好ましくは、フッ素系材料から成るものであり、このフッ素系材料としては、テトラフルオロエチレンと環状パーフルオロエーテル基を有するフッ素系モノマーとを共重合して得られる非晶質フッ素系重合体を好適に用いることができる。

## 【0051】

このフッ素系重合体からのペリクル膜の製造は、上記フッ素系重合体をフッ素系溶媒、特にパーフルオロ系の有機溶媒、例えば、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロ(2-プロピルテトラヒドロピラン)、パーフルオロヒドロフラン、パーフルオロオクタン等を用いて0.1乃至20重量%、特に0.3乃至10重量%の濃度に溶解した後、それ自体公知の流延製膜法、例えばスピコート法、ナイフコート法等により行うことができ、一般にガラス板等の平滑な基体表面に樹脂溶液を流延させて薄膜を形成させ、熱風や赤外線照射等の手段によって乾燥させて残存溶媒を除去するのがよい。形成される薄膜の厚みは溶液粘度や基板の回転速度などを変化させることにより容易に変化させることができ、一般に0.05乃至10 $\mu$ mの範囲で用いる光源の波長に対する透過率が高くなるように設定するのがよい。

## 【0052】

また、ペリクル膜自体がフッ素系材料から成るものの他、ニトロセルロース等の従来公知のペリクル膜材料から成る薄膜にフッ素系材料から成る反射防止層を積層したペリクル膜も好適に使用することができる。

この場合にも、接着剤に接触する部分がフッ素系材料から成るペリクル膜であっても、フッ素系ポリマーと紫外線硬化型フッ素系モノマーとを備える上記接着剤は優れた接着性を示し、フッ素系材料から成るペリクル膜を接着する場合と同様の効果を得ることができる。

## 【0053】

(ペリクル枠)

ペリクル枠としては、従来公知のものをすべて使用することができ、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレススチール等の金属製のものや、合成樹脂製、或いはセラミック製のものを好ましく使用することができる。

また、本発明のペリクルは、ペリクル枠の一方の側に前述した接着剤を介してペリクル膜が張設され、他方の側に粘着剤を塗布するか、或いは両面テープを貼着する等してマスク等の上に取り付け可能となる。

【0054】

【実施例】

(実施例1)

(ペリクル膜の作成)

環状パーフルオロエーテル基を有する完全フッ素化物フッ素系樹脂であるサイトップ（旭硝子（株）製商品名）をフッ素系溶剤のIL-263（パーフルオロトリアルキルアミン（化学式： $C_n F_{2n+1}$ ）<sub>3</sub>N）（トクヤマ（株）製商品名）に溶解して6wt%の溶液を調整し、スピンコート法で膜厚0.8μmの薄膜を作成した。

【0055】

(接着剤の調整)

1, 1-ジフルオロエチレン・テトラフルオロエチレン・プロピレン共重合物（旭硝子（株）製）（極限年度： $[\eta] = 0.30 \sim 0.45$  (dl/g)）に酢酸ブチル、2-（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート（R-1820：ダイキンファインケミカル研究所（株）製商品名）を加え溶解させる。その後、光開始剤としてダロキュア1173（Ciba Specialty Chemicals K.K 製）、イルガキュア369（Ciba Specialty Chemicals K.K 製）、2, 2ジエトキシアセトフェノン（和光純薬（株）製）を加えて調整した。組成については、表1を参照のこと。

【0056】

(ペリクルの作成)

アルミニウム合金製のペリクル枠（縦149mm×横122mm、高さ5.8

mm、幅2mm)に、外径2.0mm $\phi$ /内径1.0mm $\phi$ の塗布針から16sec/5滴の吐出量のもと、20mm/secの塗布速度でペリクル枠の接着面上に接着剤を塗布した。

塗布終了60sec後、作成したペリクル膜を載膜後、UV照射装置(東芝ライテック(株)製;M2000L/81N(80W/cm):スペクトルレンジ220~600nm)で90sec照射し接着剤を硬化した。続いて、ペリクル枠の外側の余分な膜をカッターで切断しペリクルを作成した。

#### 【0057】

(ペリクル膜の接着強度、外観評価、耐光性評価)

外径1.0mm $\phi$ /内径0.65mm $\phi$ の針を用い、薄膜表面の上から距離10mm、角度65°、圧力0.2MPaのエアを約2mm/secの速度で薄膜が接着しているペリクル枠の内側に沿って吹き付け評価(外ブロー評価)を行った。同様に、薄膜裏面の下から距離10mm、角度45°、圧力0.2MPaのエアを約2mm/secの速度で薄膜が接着しているペリクル枠の内側に沿って吹き付け評価(内ブロー評価)を行った。また、外観を蛍光灯下及び顕微鏡で観察し評価した。さらに、ArFレーザ(波長193nm, 1mJ, 500Hz)を、接着面に3000J照射し、耐光性評価した。これらの結果を、表1に示す。

#### 【0058】

【表 1】

表 1 評価結果 1

No	接着剤組成 (wt%)				接着強度評価		外観評価	耐光性*3	総合評価
	フッ素系 ポリマー *1	R- 1820	酢酸 ブチル	1173/369/ ジエチシタートフェノ ン*2	外アロ-	内アロ-			
1	17.0	8.5	74.2	0.3/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
2	17.0	4.3	78.6	0.1/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
3	17.0	8.5	73.9	0.6/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
4	17.0	8.5	73.9	0/0.6/0	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
5	17.0	8.5	73.9	0/0/0.6	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
6	17.0	8.5	73.9	0.3/0.3/0	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
7	17.0	8.5	73.9	0.2/0.2/ 0.2	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
8	17.0	8.5	73.9	0/0.3/0.3	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○

\*1 1,1-ジフルオロエチレン・テトラフルオロエチレン・ブレン共重合物

\*2 1173:ダトキア 1173 369:イガキア 369 ジエチシタートフェノ:2.2ジエチシタートフェノ

\*3 ArFレーザ (1mJ 500Hz) を接着面に 3000J 照射して評価

## 【0059】

表 1 の結果から、前記の接着剤により、ペリクル枠に接着剤塗布後、紫外線を照射することで枠と膜を強力に素早く、且つ外観もきれいに接着できたことがわかる。また、耐光性もよいことがわかる。

## 【0060】

なお、表 1 で、「膜面引きつり問題無」は、使用上問題にならない軽微な引きつりが外観上ある場合いい、外観上の評価である。「膜面引きつり問題無」という評価が記載されていないものは、全く引きつりが認められないものである。「膜面に異常なし」は、膜の変色等の異常がないということで、膜自体に影響があったかどうかの評価である。このことは、表 2 以下の表においても同じである。

## 【0061】

また、以下の実施例および比較例においても、ペリクル膜の作成、ペリクル膜の接着強度、外観評価については、この実施例 1 と同様に行ったので、以下の実施例、比較例においては、これらの項目に関する詳細は省略する。

## 【0062】

(実施例 2)

(接着剤の調整)

1, 1-ジフルオロエチレン・テトラフルオロエチレン・プロピレン共重合物（旭硝子（株）製）に酢酸ブチル、1H, 1H, 5Hオクタフルオロペンチルアクリレート（R-5410：ダイキンファインケミカル研究所（株）製商品名）を加え溶解させる。その後、光開始剤としてダロキュア1173（Ciba Specialty Chemicals K.K 製）、イルガキュア369（Ciba Specialty Chemicals K.K 製）、2, 2ジエトキシアセトフェノン（和光純薬（株）製）を加えて調整した。組成については、表2を参照のこと。

【0063】

（ペリクルの作成）

アルミニウム合金製のペリクル枠（縦149mm×横122mm、高さ5.8mm、幅2mm）に、外径2.0mmφ／内径1.0mmφの塗布針から16sec／5滴の吐出量のもと、20mm／secの塗布速度でペリクル枠の接着面上に接着剤を塗布した。

塗布終了60sec後、作成したペリクル膜を貼り付けた後、UV照射装置（東芝ライテック（株）製；M2000L／81N（80W／cm）：スペクトルレンジ220～600nm）で90sec照射し接着剤を硬化した。続いて、ペリクル枠の外側の余分な膜をカッターで切断しペリクルを作成した。

【0064】

（ペリクル膜の接着強度、外観評価、耐光性評価）

前記接着剤の評価結果を、表2に示す。

【0065】

【表 2】

表 2 評価結果 2

No	接着剤組成 (wt%)				接着強度評価		外観評価	耐光性*3	総合評価
	フッ素系 ポリマー *1	R- 5410	酢酸 エチル	1173/369/ ジエトキシアセトフェノ ン*2	外フッロ-	内フッロ-			
9	17.0	8.5	74.2	0.3/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
10	17.0	4.3	78.6	0.1/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
11	17.0	8.5	73.9	0.6/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
12	17.0	8.5	73.9	0/0.6/0	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
13	17.0	8.5	73.9	0/0/0.6	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
14	17.0	8.5	73.9	0.3/0.3/0	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
15	17.0	8.5	73.9	0.2/0.2/ 0.2	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
16	17.0	8.5	73.9	0/0.3/0.3	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○

\*1 1,1-ジフルオロエチレン・テトラフルオロエチレン・プロピレン共重合体。

\*2 1173:ダロキア 1173 369:イルガキュア 369 ジエトキシアセトフェノン:2,2ジエトキシアセトフェノン

\*3 ArFレーザ (1mJ 500Hz) を接着面に 3000J 照射して評価

## 【0066】

表 2 の結果から、前記の接着剤により、ペリクル枠に接着剤塗布後、紫外線を照射することで枠と膜を強力に素早く、且つ外観もきれいに接着できたことがわかる。

## 【0067】

## (実施例 3)

## (接着剤の調整)

2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサ-1, 6ジオール (A-7412:ダイキンファインケミカル研究所(株)製商品名)をエステル化し2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサ-1, 6ジアクリレート(以下DR7412と呼ぶ)を合成した。その後、1, 1-ジフルオロエチレン・テトラフルオロエチレン・プロピレン共重合体(旭硝子(株)製)に酢酸エチル、合成したDR7412を加え溶解させる。その後、光開始剤としてダロキア1173(Ciba Specialty Chemicals K.K 製)、イルガキュア369(Ciba Specialty Chemicals K.K 製)、2, 2ジエトキシアセトフェノン(和光純薬(株)製)を加えて調整した。組成については、表3を参照のこと。

## 【0068】

## (ペリクルの作成)

アルミニウム合金製のペリクル枠（縦149mm×横122mm、高さ5.8mm、幅2mm）に、外径2.0mmφ／内径1.0mmφの塗布針から16sec／5滴の吐出量のもと、20mm／secの塗布速度でペリクル枠の接着面上に接着剤を塗布した。

塗布終了60sec後、作成したペリクル膜を貼り付けた後、UV照射装置（東芝ライテック（株）製；M2000L／81N（80W／cm）：スペクトルレンジ220～600nm）で90sec照射し接着剤を硬化した。続いて、ペリクル枠の外側の余分な膜をカッターで切断しペリクルを作成した。

【0069】

## (ペリクル膜の接着強度、外観評価、耐光性評価)

前記接着剤の評価結果を、表3に示す。

【0070】

【表3】

表3 評価結果3

No	接着剤組成 (wt%)				接着強度評価		外観評価	耐光性*3	総合評価
	フッ素系 ポリマー *1	DR- 7412	酢酸 エチル	1173/369/ ジエチルセロファン *2	外ブロー	内ブロー			
17	12.0	36.0	49.8	2.2/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面異常なし	異常なし	○
18	22.0	44.0	31.4	2.6/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面異常なし	異常なし	○
19	22.0	33.0	43.0	2.0/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面異常なし	異常なし	○
20	22.0	22.0	54.7	1.3/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面異常なし	異常なし	○
21	17.0	8.5	74.2	0.3/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
22	17.0	4.3	78.6	0.1/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面引きつり問題無 膜面に異常なし。	異常なし	○
23	22.0	33.0	42.0	3.0/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面異常なし	異常なし	○
24	22.0	33.0	44.0	1.0/0/0	剥離なし	剥離なし	膜面異常なし	異常なし	○
25	22.0	33.0	43.0	0/0/2.0	剥離なし	剥離なし	膜面異常なし	異常なし	○
26	22.0	33.0	43.0	1.0/1.0/0	剥離なし	剥離なし	膜面異常なし	異常なし	○
27	22.0	33.0	43.0	0/1.0/1.0	剥離なし	剥離なし	膜面異常なし	異常なし	○
28	22.0	33.0	42.9	0.7/0.7/ 0.7	剥離なし	剥離なし	膜面異常なし	異常なし	○

\*1 1,1-ジフルオロエチレン・テトラフルオロエチレン・ブレン共重合物

\*2 1173：ダウケム 1173 369：イソケム 369 ジエチルセロファン：2.2ジエチルセロファン

\*3 ArFレーザ（1mJ 500Hz）を接着面に3000J照射して評価

【0071】

表3の結果から、前記の接着剤により、ペリクル枠に接着剤塗布後、紫外線を照射することで枠と膜を強力に素早く、且つ外観もきれいに接着できたことがわかる。

## 【0072】

(比較例1)

(接着剤の調整)

3083 ( (株) スリーボンド製商品名) UV硬化型接着剤に、溶媒として酢酸ブチルを加えて調整した。組成は、表4 参照のこと。

## 【0073】

(ペリクルの作成)

アルミニウム合金製のペリクル枠 (縦149mm×横122mm、高さ5.8mm、幅2mm) に、外径0.7mmφ/内径0.3mmφの塗布針から30sec/5滴の吐出量のもと、20mm/secの塗布速度でペリクル枠の接着面上に接着剤を塗布した。

塗布終了60sec後、作成したペリクル膜を貼り付けた後、UV照射装置 (東芝ライテック (株) 製; M2000L/81N (80W/cm) : スペクトルレンジ220~600nm) で70sec照射し接着剤を硬化した。続いて、ペリクル枠の外側の余分な膜をカッターで切断しペリクルを作成した。

## 【0074】

(ペリクル膜の接着強度、外観評価、耐光性評価)

前記接着剤の評価結果を、表4に示す。

## 【0075】

【表4】

表4 評価結果4

No	接着剤組成(wt%)		接着強度評価		外観評価	耐光性*1	総合評価
	3083	酢酸ブチル	外フロ-	内フロ-			
29	100	0	剥離有り	剥離有り	膜面異常なし	変色有り	×
30	60	40	剥離有り	剥離有り	膜面異常なし	変色有り	×
31	40	60	剥離有り	剥離有り	膜面異常なし	変色有り	×

\*1 ArF レザ (1mJ 500Hz) を接着面に3000J照射して評価

## 【0076】

表4の結果から、前記の接着剤では、外観良く素早く接着できたが、十分な接着強度を得ることは出来なかったことがわかる。また、耐光性に問題があることがわかる。

## 【0077】

(比較例2)

(接着剤)

スリーボンド3013C（（株）スリーボンド製商品名）を用いてペリクルを作成した。

## 【0078】

(ペリクルの作成)

アルミニウム合金製のペリクル枠（縦149mm×横122mm、高さ5.8mm、幅2mm）に、外径0.7mmφ／内径0.3mmφの塗布針から30sec／5滴の吐出量のもと、20mm／secの塗布速度でペリクル枠の接着面上に接着剤を塗布した。

塗布終了60sec後、作成したペリクル膜を貼り付けた後、UV照射装置（東芝ライテック（株）製；M2000L／81N（80W／cm）：スペクトルレンジ220～600nm）で90sec照射し、その後、120℃の熱風乾燥器で10min加熱し硬化させた。続いて、ペリクル枠の外側の余分な膜をカッターで切断しペリクルを作成した。

## 【0079】

(ペリクル膜の接着強度、外観評価、耐光性評価)

前記接着剤の評価結果を、表5に示す。

## 【0080】

【表5】

表5 評価結果5

No	接着剤組成(wt%)	接着強度評価*1		外観評価	耐光性*1	総合評価
	スリーボンド 3013C	外プロ-	内プロ-			
32	100	剥離有り	剥離有り	枠際の膜面が変色し、色むらになっている。	変色有り	×

\*1 ArFレーザ（1mJ・500Hz）を接着面に3000J照射して評価

## 【0081】

表5の結果から、前記の接着剤では、接着するためには高い温度かける必要があるため、膜にダメージを与える結果となった。更に、十分な接着強度を得ることは出来なかった。また、耐光性に問題があることがわかった。

## 【0082】

(比較例3)

(接着剤の調整)

サイトップCTX Aタイプ(旭硝子(株)製商品名)を、溶媒CTsolv160(ペルフルオロトリアルキルアミン(化学式: $C_nF_{2n+1}$ )<sub>3</sub>N)(旭硝子(株)製商品名)に溶解し、9wt%濃度に調整した。

## 【0083】

(ペリクルの作成)

アルミニウム合金製のペリクル枠(縦149mm×横122mm、高さ5.8mm、幅2mm)に、外径2.0mmφ/内径1.0mmφの塗布針から16sec/5滴の吐出量のもと、20mm/secの塗布速度でペリクル枠の接着面上に接着剤を塗布した。

塗布終了3時間風乾させた後、130℃のホットプレート上に、このアルミニウム枠を接着剤塗布面が上になるように載せ、5分後に作成した膜を接着剤塗布面に載せて接着した。続いてペリクル枠の外側の余分な膜をカッターで切断しペリクルを作成した。

## 【0084】

(ペリクル膜の接着強度、外観評価)

前記接着剤の評価結果を、表6に示す。

## 【0085】

【表6】

表6 評価結果6

No	接着剤組成(wt%)		接着強度評価*1		外観評価	耐光性*1	総合評価
	CYTOP	CTsolv160	外ア-	内ア-			
33	9	91	剥離なし	剥離なし	枠際の膜面が変色し、色むらになっている。	異常なし	×

\*1 ArFレーザ(1mJ 500Hz)を接着面に3000J照射して評価

## 【0086】

表6の結果から、前記の接着剤では、接着するためには高い温度かける必要があるため、膜にダメージを与える結果となったことがわかる。更に、ペリクルを作成するために多くの時間と作業を必要とした。

【 0 0 8 7 】

【発明の効果】

本発明によれば、短波長の紫外線に対して十分な耐光性を備え、且つ接着時に加熱の必要のない接着層を備えるペリクル、ペリクルの製造方法およびペリクル用接着剤が提供される。

【書類名】                      要約書

【要約】

【課題】 短波長の紫外線に対して十分な耐光性を備え、且つ接着時に加熱の必要のない接着層を備えるペリクル、ペリクルの製造方法およびペリクル用接着剤を提供する。

【解決手段】 フッ素系ポリマーからなるペリクル膜とペリクル膜を支持するペリクル枠とを備えるペリクルであって、ペリクル膜が、フッ素系ポリマーと紫外線硬化型フッ素系モノマーを硬化させたものを含む接着層を介してペリクル枠に接着されている。

【選択図】                      なし

特 2000-399185

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-399185
受付番号	50001695973
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年12月28日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年12月27日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社